

# Newsletter

プラズモニック化学研究会

2014年度 No.9

## CONTENTS

### 【研究紹介】

基板に固定した銀シェル金ナノロッドの光散乱特性と凝集状態

新留 康郎（鹿児島大学大学院理工学研究科）

## 基板に固定した銀シェル金ナノロッドの光散乱特性と凝集状態

新留 康郎（鹿児島大学大学院理工学研究科）

異方性銀ナノ粒子は多様な表面プラズモン(SP)バンドを示すことから、プラズモニック化学に資する重要なナノ材料である。我々は最近、金ナノロッドに銀のシェルを付与したコアシェルナノロッド（銀シェル金ナノロッド）の調製に成功した。この異方性コアシェル粒子は銀ナノロッドに相当する分光特性を示し、その形状に依存して可視域に比較的半値幅の狭い4つの消失バンドを示す<sup>1-4</sup>。この銀シェル金ナノロッドをITO基板に固定すると、一部は基板上で長軸を基板表面に対して垂直に配向した状態。すなわち「立った状態」で固定される<sup>3</sup>。本研究では暗視野照明を用いて銀シェル金ナノロッド一つ、あるいは凝集体一つずつの光散乱を観察し、基板に固定することによって生じたナノロッドの配向状態・凝集状態を評価した。

銀シェル金ナノロッドは既報<sup>3,4</sup>に従って、長軸のSPバンドが560nm付近に観察されるナノ粒子を調製し、アニオン性高分子であるPoly(styrene sulfonate)(PSS)で保護したPSS修飾銀シェル金ナノロッドとした。この溶液に洗浄したITO基板を浸漬することで、基板上にナノロッドを固定した。

図1に単粒子散乱光分光計測を行った基板の光散乱像(暗視野像)とSEM像を示す。光散乱像には緑色に見えるたくさんのスポットの他に、赤色と青色を示すスポットがある(青色は少々見にくい)。SEM像と比較すると、赤色の散乱光が観察される位置には2個のナノロッドが長軸方向に配列した2量体が存在する。赤い散乱光はこの2量体の長軸方向のSPバンドの光散乱に帰属できる。青色のスポットには、正方形に見える孤立粒子が固定されていた。正方形の粒子は基板上で立った状態のナノロッドであることから、青い散乱光は短軸方向のSPバンドに由来する散乱光であろう。白色のスポットは3、4個あるいはそれ以上のナノロッドがランダムに凝集した集合体、さらに緑色のスポットには「寝た状態」で孤立し

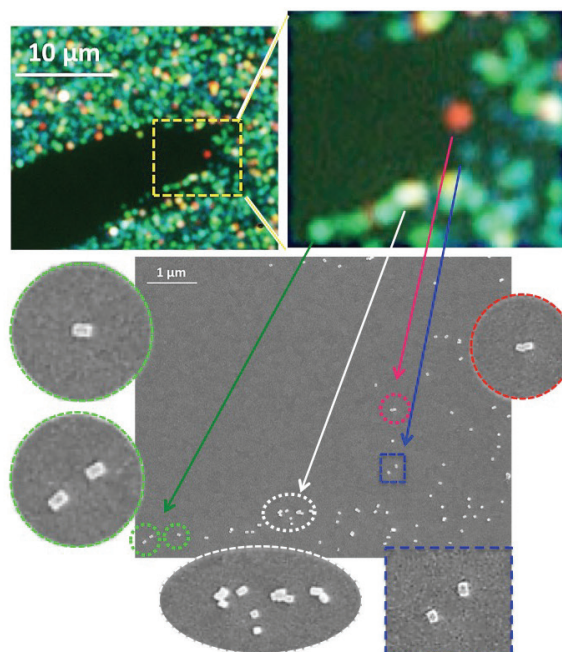


図1 銀シェル金ナノロッドの光散乱像(暗視野像)とSEM像 枠付きのSEM像は拡大像である。

さらに緑色のスポットには「寝た状態」で孤立し

ているナノロッドが観察された。

図2は光散乱像に SEM 像を重ねたものである。光散乱像のコントラストを強調し、SEM 像は白黒を反転してある。散乱光が観察される位置にナノロッドが存在することがわかる。銀シェル金ナノロッドの形状は、異方性銀ナノ粒子としては例外的に均一であるので、基板上的散乱光の違いはナノロッドの配向や凝集状態の違いを反映している。光散乱像が示す ITO 基板表面でのナノロッドの分布状態を頻度でカウントすると、「寝ているもの」(散乱光：緑)が47%、

「立っているもの」(散乱光：青)25%、凝集体13%(散乱光：白)、2量体(散乱光：赤)15%であった。銀シェル金ナノロッドは基板上で4種類の配向/分散・凝集状態を有し、それぞれは散乱光の明確な違いとして簡単に識別できる。我々は基板上に存在するナノロッドがどのような状態にあるかを知るために SEM 観察をする必要がない。今後は、より複雑な組織体の形成をめざして基板表面やナノ粒子表面の物性を積極的に制御したい。コロイド粒子を基板表面に配向・凝集させる場合の構造均一性は一般に電子線ナノリソグラフィに比べるとはるかに劣ることはやむを得ない。しかし、銀シェル金ナノロッドの組織体の特徴は、散乱光を観察するだけでナノスケールの構造を推測できることである。より複雑な構造体がどのくらいの収率で構築可能かを定量し、プラズモニック化学に資する新しいナノ構造体構築法としたい。

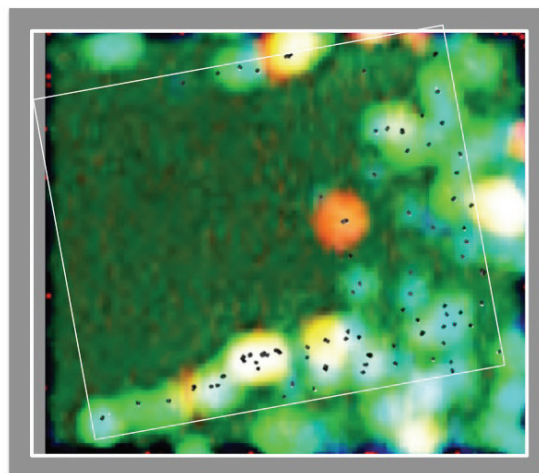


図2 暗視野像と SEM 像の重ね合せ

1. Y. Okuno, K. Nishioka, N. Nakashima, Y. Niidome, *Chem. Lett.*, **38**, 60 (2009).
2. Y. Okuno, K. Nishioka, A. Kiya, N. Nakashima, A. Ishibashi and Y. Niidome. *Nanoscale*, **2**, 1489 (2010).
3. Y. Tsuru, N. Nakashima, Y. Niidome, *Optics Commun.*, **285**, 3419 (2012).
4. Y. Hamasaki, N. Nakashima, Y. Niidome, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2521 (2013).